

42

JC979 U.S. PTO
10/014550
12/14/01

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 3685 호
Application Number

출원년월일 : 2001년 01월 26일
Date of Application

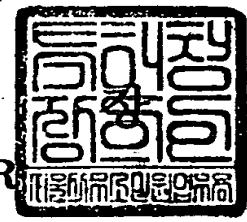
출원인 : 한국과학기술연구원
Applicant(s)



2001 05 23
 년 월 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.01.26
【발명의 명칭】	미세 섬유상 고분자웹의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Method for Preparing Thin Fiber - Structured Polymer Webs
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	이재화
【대리인코드】	9-1998-000398-5
【포괄위임등록번호】	2000-039726-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이화섭
【성명의 영문표기】	LEE,Wha Seop
【주민등록번호】	450320-1005811
【우편번호】	135-100
【주소】	서울특별시 강남구 청담동 60 삼성청담공원아파트 103동 601호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조성무
【성명의 영문표기】	JO,Seong Mu
【주민등록번호】	590817-1067638
【우편번호】	136-825
【주소】	서울특별시 성북구 성북1동 168-174
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	천석원
【성명의 영문표기】	CHUN,Suk Won
【주민등록번호】	600401-1036919

【우편번호】	142-072
【주소】	서울특별시 강북구 수유2동 벽산아파트 13동 1504호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최성원
【성명의 영문표기】	CHOI, Sung Won
【주민등록번호】	681129-1025423
【우편번호】	411-313
【주소】	경기도 고양시 일산구 일산3동 후곡마을 태영아파트 1707-1702
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이재화 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	10 면 10,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	11 항 461,000 원
【합계】	500,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	250,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 전하유도 방사공정(electrospinning)을 이용하여 대용량 및 고속으로 제조할 수 있어 대량생산에 적합한 미세 섬유상의 고분자웹의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 고분자 용매로서 휘발성 용매를 사용하여 고분자를 용해시킨 고분자용액 혹은 고분자용매의 온도가 40℃에서 용매의 비점이하의 온도범위를 갖는 고분자 용액을 전하유도 방사공정을 통하여 방사하여 컬렉터 상에 누적되는 미세 섬유상 고분자웹을 얻는다. 제조된 미세 섬유상의 다공성 고분자웹은 2차 전지의 격리막 혹은 전해질막, 2차 금속전지의 전해질막 혹은 격리막, 유황계 2차 전지의 전해질막 혹은 격리막, 연료전지의 격리막, 필터 등의 다양한 산업 분야에 응용 가능하다.

【명세서】

【발명의 명칭】

미세 섬유상 고분자웹의 제조 방법(Method for Preparing Thin Fiber -Structured Polymer Webs}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 미세 섬유상 고분자웹의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 전하유도 방사공정(electrospinning)을 이용하여 대용량 및 고속으로 제조할 수 있어 대량생산에 적합한 미세 섬유상의 고분자웹의 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 미세 및 극미세 섬유상의 고분자웹은 리튬2차전지의 격리막 혹은 전해질막, 리튬금속 2차 전지의 전해질막 혹은 격리막, 유황계 2차전지의 전해질막 혹은 격리막, 연료전지의 격리막, 필터, 의료용 창상붕대(wound dressing), 의료용 배리어웹(barrier web), 의료용 조직배양지지체(scaffolder), MEMS/NEMS(micro- or nanoelectrical mechanical and optical systems)용 센서 등의 용도로 사용할 수 있으며 제조된 고분자웹을 탄화 혹은 흑연화함에 의해 전극재료, 수소저장용 매체 등의 소재로도 활용할 수 있다.
- <3> 기존의 섬유제조기술, 즉 용융방사(melt spinning), 습식방사(wet spinning), 건식방사(dry spinning), 건습식 방사(dry jet-wet spinning) 등은 고분자 용융체 혹은 용액을 기계적 힘으로 노즐을 통해 압출시켜 방사하며 이를 응고 혹은 고화시켜 섬유를 제조한다. 이러한 기존의 섬유제조 공정을 이용하면 수 ~ 수십 μm 의 직경을 갖는 섬유제조

가 가능하고 현재의 초극세사기술로는 sub-micron ~ 수 μm 직경의 초극세사 섬유제조가 가능하지만 적용 가능한 고분자에 제한이 있으며 섬유의 일부를 녹여내는 방법 등을 반드시 거쳐야 하는 경우에는 매우 복잡한 공정이 수반된다고 하는 문제가 있다.

<4> 종래 일반적으로는, 공기압 등을 이용하여 액체 혹은 분체를 분사하면서 효율을 보다 높이기 위해 고전압을 인가하여 높은 도포효율과 균일한 도포를 구현하고자 하는 공정이 있었다. 이 공정은 미세입자(대개 마이크론 미터크기의 직경)의 토출에 의하여 수행되며 도색에 사용되는 전기도장, 분체도장 및 농약살포공정, 냉연의 오일러(oiler)공정 등이 이에 해당하며 주로 사용되는 물질이 액상의 저분자량의 유기물 혹은 분말상이 많고 액상의 경우 저점도가 대부분이며 간혹 고점도인 경우도 고분자가 아닌 유기물이므로 방사성을 갖지 못하였다.

<5> 이 원리를 이용하여 고분자에 적용한 것은 최근의 일로 고분자 특유의 유연학적 특성으로 인해 nm 영역의 직경을 가진 섬유상을 제조할 수 있다는 것이 알려지면서 기존의 공정과 구분하여 전하유도 방사공정 (electrospinning)이란 용어가 주로 사용되기 시작하였다.

<6> 전하유도 방사공정(electrospinning)은 고분자 용융체(melt), 고분자 용액(solution) 등 다양한 종류의 고분자에 적용이 가능하며 수 nm 직경을 갖는 섬유의 제조도 가능한 것으로 최근에 보고되고 있다. 이와 같은 작은 직경의 섬유는 기존 섬유에 비해 비표면적이 지극히 높고, 높은 기공도(porosity)를 갖는 고분자웹의 제조를 가능하게 하며 기존의 제품에서 갖기 어려운 새로운 물성을 제공할 수 있다. 또한 전하유도 방사공정은 액상에서 직접 고분자웹을 제조하는 공정으로 공정이 매우 단순하다.

- <7> 이와 관련된 보고로는 Doshi와 Reneker의 'Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers' (J. Electrostatics, 35, 151-160 (1995))과 H. Fong 등의 'Beaded nanofibers formed during electrospinning' (Polymer, 40, 4585-4592 (1999)) 등이 있고 이의 또 다른 응용으로써 Michel M. Bergshoef 등이 'Transparent Nanocomposites with Ultrathin, Electrospun Nylon-4,6 Fiber Reinforcement' (Adv. Mater., 11, 16, 1362-1365(1999)) 등에서 복합재료로서의 가능성을 제시하였다. 또한 Frank 등이 제시한 미국특허 제 6106913호에 의하면 전하유도방사법과 air vortex spinning기술을 결합하여 Yarn을 제조하는 데 사용될 수 있는 4Å에서 1nm의 섬유상을 제조할 수 있다는 보고가 있고, 미국특허 6110590에는 전하유도방사법을 이용하여 2~2000nm의 직경을 갖는 생분해성 실크의 제조에 관하여 개시하였다. 또한 본 발명자에 의한 PCT/KR00/00500, PCT/KR00/00498, PCT/KR00/00501, PCT/KR00/00499에 따르면 전하유도 방사공정에 의한 격리막 및 전해질막과 그를 이용한 리튬2차전지의 제조방법에 대하여 개시한 바 있다.
- <8> 전하유도 방사공정에 의한 다공성 고분자웹의 제조공정은 고분자 용액을 미세한 구멍을 통하여 밀어내면서 동시에 전기장을 걸어주게 되면 용매가 휘발 혹은 응고되면서 일정 거리 하단에 존재하는 컬렉터 표면에 섬유상으로 형성된다. 이 고분자웹은 수nm~수천nm 사이의 직경을 가지는 섬유가 3차원의 네트워크 구조 이루며 적층된 형태이며, 단위 부피당 표면적이 매우 크다. 그러므로 다른 제조 방법에 의해서 제조한 고분자웹과 비교하여 매우 큰 기공도와 비표면적을 지니고 있다.
- <9> 또한 액상에서 직접 고상의 고분자웹의 형태로 제조되기 때문에 장치와 제조공정이 매우 간단하고 제조시간이 단축되므로 경제성이 매우 높다. 또한, 공정조건을 변경함으

로 제조하고자 하는 웹의 섬유상의 직경(수nm~수천nm), 막의 두께(수 μ m~수천 μ m)와 기공의 크기를 쉽게 조절할 수 있어 필요에 따라 여러 형태와 두께를 지니는 다공성 고분자웹의 제조가 가능한 장점이 있다.

<10> 전하유도 방사공정에서 오리피스상에 매달린 액적에 고전압을 인가하였을 때 일어나는 현상을 테일러 콘(Taylor cone)이라 하여 잘 연구되어 있다. 매달려 있고자 하는 용액의 표면장력을 전하의 힘이 능가할 때 스트림이 형성되면서 컬렉터(collector)방향으로 토출이 일어나게 된다. 액상의 저분자량 유기물의 경우는 미세한 액적으로 분사되지만 고분자용액의 경우는 점도가 높고 고분자용액의 유변학적 특성으로 인해 하나의 스트림을 형성하고 이 스트림은 테일러 콘에서 멀어짐에 따라 직경은 점점 감소하게 되며 직경의 감소로 인해 전하가 밀집됨에 따라 다시 여러 개의 스트림으로 쪼개어지게 된다. 이때 기하급수적으로 커지는 넓은 표면적으로 인해 액상의 고분자 용액이 급속한 응고함과 동시에 용매의 휘발이 발생함에 따라 도달되는 컬렉터의 표면에서는 고체상으로 섬유가 얹혀 있는 고분자웹이 형성된다. 대개 고분자 용액상에서 고체의 섬유상으로 변화하는 오리피스 혹은 노즐에서 컬렉터까지의 이동시간은 1초미만으로 대개 1/10~1/100초의 시간이 경과되는 것으로 알려져 있다.

<11> 이때 인가되는 전압을 높이지 않고 과도하게 토출량을 증가시키면 섬유상이 아닌 액적 혹은 액적과 섬유상이 혼재된 고분자웹이 형성되며, 또한 인가되는 전압을 너무 높이면 토출되는 고분자스트림이 불안정하여 제어가 곤란해진다. 따라서 적정 수준의 전압이 인가되는 조건에서 조업하는 것이 매우 중요하다.

<12> 일반적으로 인가되는 전압을 높이거나 토출량을 증가시키면 테일러 콘에서 나오는 스트림의 굵기가 굵어지므로 보다 큰 직경을 갖는 섬유상의 고분자웹을 형성하게 된다.

하지만 이와 같은 굵은 섬유상을 제조하는 전하유도 방사공정은 종래의 방사기술에 의한 섬유의 제조기술보다 생산성 측면에서 매우 불리하다.

<13> 또한, 전하유도 방사공정은 전하의 힘에 크게 의존하는 공정이므로, 전하유도 방사공정을 이용하여 종래의 섬유제조 기술로 제조된 섬유보다 미세한 직경을 가진 섬유상의 고분자 웹을 제조하는 경우에 기존의 섬유제조공정에 비해 상대적으로 노즐에서의 토출량이 적기 때문에 대량생산에는 불리하다.

<14> 전하유도 방사공정에 의하여 고분자웹을 대량생산 혹은 고속생산하기 위해서는 고분자용액을 토출하기 위한 다수의 노즐 혹은 오리피스를 좁은 공간에 밀집되게 배치하여 사용하게 되므로 고분자 용액의 용매의 휘발이 용이하지 못하여 섬유상의 웹이 아닌 필름상의 고분자웹이 형성될 가능성이 높아지므로 전하유도 방사공정에 의한 고분자웹이 고속생산 혹은 대량생산에 큰 장애가 되고 있다.

<15> 고분자웹의 생산성을 높인다는 측면에서 보면 개개의 노즐 혹은 오리피스에서의 고분자 용액의 토출량과 노즐 혹은 오리피스의 수를 함께 증가시키는 것이 보다 유리하다. 그러나, 토출량을 단순히 증가시키면 액적 혹은 액적과 섬유상이 혼재된 고분자웹이 형성될 우려가 있다.

<16> 본 발명자들은, 그러나, 테일 콘에서 초기에 나오는 스트림의 굵기가 굵더라도 용매의 휘발도를 증가시켜 스트림의 직경을 급속하게 감소시키거나, 고분자의 농도를 크게 낮추지 않는 범위에서 고분자용액의 점도를 낮추면 토출량을 증가시키면서도 제조되는 고분자웹을 형성하는 섬유의 굵기를 증가시키지 않고 원하는 굵기의 섬유상을 가진 고품위의 고분자웹을 제조할 수 있을 것이라는 점에 착안하여 본 발명을 완성하였다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<17> 따라서 본 발명은 전하유도 방사공정을 통한 다공성 고분자웹의 제조방법이 많은 장점을 갖고 있음에도 불구하고 상용화에 장애가 되고 있는 대량생산의 문제점을 해결하고자 안출된 것으로, 미세 섬유상 고분자 웹을 고속 또는 대용량으로 제조할 수 있는 고분자웹의 제조방법을 제공하고자 하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<18> 이와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따르면, 고분자 용매로서 휘발성 용매를 사용하여 고분자를 용해시킨 고분자용액을 제조하는 단계, 상기 고분자 용액을 전하유도 방사공정을 통하여 방사하는 단계, 및 컬렉터 상에 누적되는 미세 섬유상 고분자 웹을 얻는 단계를 포함하는 미세 섬유상 고분자웹의 제조방법이 제공된다.

<19> 본 발명에 의하면, 고분자를 용매에 용해시키고 이를 전하 유도 방사공정 (electrospinning)을 이용하여 액상에서 고상으로 전환시킴에 따라 공극율이 매우 높고 다공성웹이 제조된다.

<20> 본 발명에 따라 고분자웹을 고속으로 대량생산하기 위해서 전하유도 방사공정에 도입되는 고분자 용액은 고분자를 용해시킬 수 있는 용매를 투입하여 고분자를 용해시킴으로써 얻어진 것을 사용한다.

<21> 이때 사용되는 고분자를 용해시키는 용매로서 고휘발성의 용매를 사용하면 생산성을 높일 수 있다. 테일러 콘에서 나온 하나의 스트림이 여러 개의 스트림으로 계속 쪼개어짐에 따라 기하급수적으로 커지는 넓은 표면적으로 인해 고휘발성 용매를 사용한 경우에 휘발도가 급격히 증가하게 된다. 테일러 콘에서 초기에 나오는 스트림의 굵기가 굵

더라도 용매의 휘발도를 증가시켜 스트림의 직경을 급속하게 감소시킴에 따라 생산성을 높이면서도 원하는 굵기의 섬유상을 가진 고품위의 고분자웹을 얻을 수 있다.

<22> 또한, 토출되는 고분자용액의 온도를 높이면, 그에 따라 고분자 용액의 점도가 낮아지고 용매의 휘발성을 높임으로써 생산성을 보다 높일 수 있다.

<23> 이때 고분자용액의 온도는 고분자를 용해시키는 데 사용되는 용매의 비점을 고려하여 40℃이상 용매의 비점이하의 온도까지의 범위가 적합하며, 바람직하게는 40~180℃의 온도가 적당하다. 이때 사용될 수 있는 가온 방법은 히팅밴드(heating band), 오일자켓, 열풍기 등을 이용할 수 있다.

<24> 조업중의 고분자용액의 온도가 고분자를 용해시키기 위해 사용된 용매의 비점보다 온도가 높으면 고분자 용액의 점도가 급격히 상승하고 기포 등이 발생함에 따라 공정중에서 고분자용액의 토출속도가 불균일 하게되어 정상조업이 불가능하며 40℃보다 낮은 온도에서 고휘발성 용매를 사용하지 않은 경우에는 휘발도의 급격한 증가를 기대하기 어려워 제조된 고분자웹이 필름상 혹은 섬유상과 액적이 혼합된 고분자웹을 형성하게 되어 바람직하지 않다.

<25> 본 발명의 전하유도 방사공정에 사용 가능한 고분자로는 폴리 비닐리덴 플루오라이드, (poly(vinylidene fluoride ; PVDF)), 폴리 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌공중합체(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리 아크릴로니트릴-메타크릴레이트 공중합체(poly(acrylonitrile-co-methacrylate)), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리비닐리덴클로라이드-아크릴레이트 공중합체(poly(vinylidenechloride-co-acrylate)), 폴리에틸렌

(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 나일론12(nylon12), 나일론-4,6(nylon-4,6) 등의 나일론계열, 아라미드(aramid), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol), 셀룰로오스(cellulose), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 폴리비닐 피롤리돈-비닐 아세테이트(polyvinyl pyrrolidone-vinyl acetates), 폴리비스-2-2-메톡시--에톡시에톡시

<26> 포스파젠(poly(bis-(2-(2-methoxy-ethoxyethoxy))phosphazene); MEEP)), 폴리 프로필렌 옥사이드(poly(propyleneoxide)), 폴리 에틸렌 이미드(poly(ethylene imide);PEI), 폴리 에틸렌 섉시네이트(poly(ethylene succinate)), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리 에틸렌 섉파이드(poly(ethylene sulphide)), 폴리 옥시메틸렌-올리고-옥시에틸렌(poly(oxymethylene-oligo-oxyethylene)), SBS 공중합체(SBS copolymer), 폴리 하이드록시 부티레이트(poly(hydroxy butyrate)), 폴리 비닐 아세테이트(poly(vinyl acetate)), 폴리 에틸렌 테레프탈레이트(poly(ethylene terephthalate)), 폴리 에틸렌 옥사이드(poly(ethylene oxide)), 콜라젠(collagen), 폴리 락산(poly(lactic acid)), 폴리 글리콜산(poly(glycolic acid)), 폴리 D, L-락산-글리콜산 공중합체(poly(D,L-lactic-co-glycolic acid)), 폴리아릴레이트(polyarylates), 폴리 프로필렌 푸말레이트(poly(propylene fumalates)), 폴리 카프로락톤(poly(caprolactone)) 등의 생분해성 고분자, 폴리펩타이드(polypeptide), 프로테인(protein) 등의 바이오폴리머(biopolymer), 콜타르 피치(coal-tar pitch), 페트롤레움 피치(petroleum pitch) 등의 피치(pitch)계 등의 용융 또는 적정 용매에 용해가 가능한 다양한 고분자가 적용가능하며, 이들의 공중합체(copolymer) 및 혼합물(blend) 등도 가능하다.

- <27> 뿐만 아니라 상기 고분자에 에멀전 혹은 유기, 무기물의 분말상을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- <28> 본 발명에서 고분자의 용매로 사용될 수 있는 용매는 예를 들면,
- <29> (a) 휘발성이 높은 아세톤(acetone), 클로로포름(chloroform), 에탄올(ethanol), 이소프로판올(isopropanol), 메탄올(methanol), 톨루엔(toluene), 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 물(water), 벤젠(benzene), 벤질알콜(benzyl alcohol), 1,4-다이옥산(1,4-dioxane), 프로판올(propanol), 카본 테트라클로라이드(carbon tetrachloride), 사이클로헥산(cyclohexane), 사이클로헥사논(cyclohexanone), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride), 페놀(phenol), 피리딘(pyridine), 트리클로로에탄(trichloroethane), 아세트산(acetic acid) 등과,
- <30> (b) 휘발성이 상대적으로 낮은 N,N-디메틸 포름아미드(N,N-dimethyl formamide(DMF)), 디메틸 설프옥시드(dimethyl sulfoxide (DMSO)), N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide (DMAc)), 1-메틸-2-피롤리돈(1-methyl-2-pyrrolidone(NMP)), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate (EC)), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate (PC)), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate (DMC)), 아세토니트릴(acetonitrile (AN)), N-메틸모르폴린-N-옥사이드(N-methylmorpholine-N-oxide), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate (BC)), 1,4-부티로락톤(1,4-butyrolactone (BL)), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate (DEC)), 디에틸 에테르(diethylether (DEE)), 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane (DME)), 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI)), 1,3-다이옥솔란(1,3-dioxolane(DOL)), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate (EMC)), 메틸 포

르메이트(methyl formate (MF)), 3-메틸옥사졸리딘-2-온(3-methyloxazolidin-2-on (MO)), 메틸 프로피오네이트(methyl propionate (MP)), 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyletetrahydrofuran (MeTHF)), 설펜(sulpholane (SL)) 등이 있다.

<31> 바람직하기로는, 고분자를 용해시키는 용매로 상기한 휘발성이 높은 용매 또는 휘발성이 높은 용매와 상대적으로 낮은 휘발도를 갖는 용매를 혼합한 혼합용매를 이용하면 용매의 휘발을 증가시키거나 용액의 점도를 낮출 수 있어 개개의 노즐에서 토출량을 증가시킬 수 있으므로 생산성을 향상시킬 수 있다.

<32> 즉, 상기 고분자중 적어도 1종의 고분자와 상기 (a)군에서 선택된 적어도 1종의 용매, 혹은 상기 고분자중 적어도 1종의 고분자와 상기 (a)군에서 선택된 적어도 1종의 용매와 (b)군에서 선택된 적어도 1종의 용매와의 혼합용매를 혼합한 후, 이 혼합 용액을 가열하면서 교반하여 고분자가 용해된 투명한 용액을 제조한 다음, 이 고분자용액을 전하유도 방사 장치에 사용하면 고분자웹이 고속 혹은 대량으로 제조된다.

<33> 상기의 전하유도 방사공정에 의해 고분자웹을 대량생산하기 위한 조업공간의 상대습도는 0~40%의 범위를 갖는 것이 좋다. 습도는 대기중의 수분함량을 의미하는 것으로 수분은 대부분의 고분자에 비용매의 역할을 하게 된다. 따라서 상대습도가 40%를 초과하면 테일러 콘에서 나온 스트림의 표면이 급속히 응고됨에 따라 작은 스트림으로 쪼개어짐을 억제하고 섬유상으로 스트레칭됨을 억제하게 되어 구(球)상의 액적이 토출되기 쉽다.

<34> 그리고, 고분자용액을 제조하는 데 있어서 사용되는 고분자의 함량은 용매의 함량을 기준으로 0.1~40 중량%인 것이 바람직하다. 사용되는 고분자의 함량이 40중량%를 초과하면 점도가 너무 높아 전기적인 힘에 의해 스트림을 형성하기 어려워 조업이 어려우

며 0.1중량%미만인 경우는 분자량이 낮은 고분자의 경우에는 점도가 낮아 액적이 형성되며 고 분자량을 갖는 고분자의 경우에도 생산성이 낮아 양산에는 부적합하다.

<35> 또한 고분자용액이 전하유도 방사공정에 의해 고화되면서 휘발되는 용매의 원활한 제거를 위하여 조업공간에 환기를 위한 배기구를 설치할 수 있으며 사용되는 노즐 혹은 오리피스 혹은 방사팩 주위로, 혹은 컬렉터의 옆에 에어ナイ프 혹은 에어커튼을 장착하여 공기를 주입하고 휘발된 용매를 다량 함유한 공기는 배기구로 강제배출하여 휘발을 보다 촉진시킬 수 있다.

<36> 상기의 발명에 따라 제조되는 고분자웹의 두께는 임의의 두께로 조절할 수 있으며, 그 범위는 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 사이이다.

<37> 한 종류이상의 고분자로 구성되는 고분자웹을 제조하는 방법으로서 전하유도 방사 방법은, 서로 다른 고분자들이 용해되어 있는 고분자용액을 하나 이상의 노즐로 방사하여 고분자가 완전히 혼합된 다공성 고분자웹을 제조하는 방법과,

<38> 각각의 고분자용액을 전하유도 방사장치의 각각의 배럴에 투입하여 각각의 노즐로 동시에 방사하여 각각의 고분자 섬유가 상호간에 얽힌 형태의 고다공성 고분자웹을 제조하는 방법 등이 있다.

<39> 이와 같은 방법으로 제조된 본 발명의 섬유상의 다공성 고분자웹은 리튬2차전지의 격리막 혹은 전해질막, 리튬금속 2차전지의 전해질막 혹은 격리막, 유황계 2차전지의 전해질막 혹은 격리막, 연료전지의 격리막, 박막전지용 전해질막, 필터, 의료용 창상붕대(wound dressing), 의료용 배리어웹(barrier web), 의료용 조직배양지지체(scaffolder) 등의 용도로 사용할 수 있으며 제조된 고분자웹을 탄화 혹은 흑연화함에 따라 전극재료,

수소저장용 매체 등의 소재로도 활용할 수 있다.

<40> 전하유도방사공정에서 누적되는 고분자웹을 모으기 위해 사용되는 컬렉터는 전도성이 있는 물체이면 무엇이든 사용할 수 있으며 비전도체 위에 누적하기 위해서는 전도체 컬렉터위에 누적판을 배치함으로써 가능하다. 또한 전하를 가질수 있으면 노즐에 부여된 전하와 반대의 하전을 부여함으로써 컬렉터로 사용될 수도 있다.

<41> 사용되는 컬렉터는 평판, 다공판, 그물상 등 다양한 형태의 것이 사용 가능하다. 이와 같은 컬렉터의 특성을 이용하면 다양한 분야에 적용할 수 있다. 따라서 본 발명의 섬유상의 다공성 고분자웹은 도전성의 물체를 컬렉터로 사용하여 직접 누적하여 함께 사용되는 응용분야와 고분자웹 단독으로 막의 형태로 사용되는 응용분야가 있다.

<42> 본 발명의 방법으로 제조된 고분자웹을 리튬2차전지의 분리막으로 사용한다면, 미시적으로 수nm~수천nm의 직경을 지나는 섬유가 적층된 닫힌 기공이 없는 구조를 지니고 있어 전해질의 이동이 가능한 유효 기공으로 이루어진 막의 제조가 가능하며 전지 조립 중 라미네이션 공정에서 형성된 기공이 막힐 가능성이 없다. 또한 기존의 벨 코어사의 전지 제조 공정과 같은 다공을 형성하기 위한 기공제가 사용되지 않으므로 제조 후 기공제가 잔존하여 전지의 성능을 저해하는 현상은 나타나지 않는다.

<43> 본 발명의 방법에 의해 제조된 고분자 웹을 리튬이차전지의 전해질 막으로 사용하고자 할 경우, 리튬 이차 전지용 전극 표면 위에 직접 고분자웹을 형성시켜

고다공성의 전해질막으로 사용할 수 있으며, 전극에 직접 고분자 전해질막을 누적함에 따라 전극에서의 계면저항을 크게 낮출 수 있다. 구체적으로는, LiCoO_2 , LiMn_2O_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiCrO_2 , LiVO_2 , LiFeO_2 , LiTiO_2 , LiScO_2 , LiYO_2 , LiNiVO_4 , LiNiCoO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} 등에서 선택된 적어도 하나의 물질로 구성되는 양극과, 흑연, 코크스, 하드 카본 등의 탄소재료, 주석산화물, 및 상기 물질들의 리튬화물과 금속리튬 및 리튬금속합금 등의 그룹에서 선택되는 적어도 하나의 물질로 구성되는 음극 등의 전극 표면에 직접 고분자웹을 피복 시킬 수 있어 공정의 단순화가 가능하며, 고분자가 수nm~수천nm의 직경을 지니는 섬유상으로 구성된 다차원 구조를 이루며 적층되기 때문에 동일한 기공을 지니는 용매 캐스팅 방법으로 제조된 막에 비하여 상대적으로 우수한 기계적 물성을 나타낸다.

<44> 뿐만 아니라 본 발명의 방법에 의하면 유황계 양극에도 고분자웹의 직접 적층이 가능하므로 유황계 전지에도 적용이 가능하다. 유황계 전지의 양극물질로는 유기디설파이드 화합물이 주로 사용되며 잘 알려진 유기디설파이드 화합물로는 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole ($\text{C}_2\text{N}_2\text{S}(\text{SH})_2$, DMcT), $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ (DTG), s-triazine-2,4,6-trithiol ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_3$, TTA), 7-methyl-2,6,8-trimercaptopurine ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_3$, MTMP), 4,5-diamino-2,6-dimercaptopyrimidine ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2$, DDPy) 등이 있다.

<45> 보다 구체적으로 예를 들면 카본설파이드 계, 즉 $(\text{SRS})_n$ 중의 R이 카본인 폴리카본설파이드 화합물, 혹은 이에 폴리아닐린(polyaniline) 등이 첨가된 유기디설파이드 복합화합물 양극을 컬렉터로 사용이 가능하며(예, DMcT-폴리아닐린-폴리

피롤-동전극계), 유기디설파이드 화합물계, 즉 충전상태에서 $[(R(S)y)_n]$ 으로 표시되고 y 는 2~6, n 은 20이상이고, R 은 C를 1~20가지를 갖는 지방족 또는 방향족 화합물로 1개 이상의 산소, 유황, 질소 또는 불소의 헤테로 원자를 포함하는 양극(예, DMCT 양극 혹은 DMCT를 polyaniline 등과의 혼합물한 양극)도 가능하며 활성유황(active sulfur)계 양극, 즉 유황 단독 혹은 카본 등의 도전조제와의 혼합물 양극도 컬렉터로 적용이 가능하여 이같은 전극에 고분자웹을 직접 적층할 수 있다.

<46> 상기와 같은 방법으로 제조한 고분자웹을 음극과 양극 사이에 위치하도록 적층하거나 롤식으로 말아서 전지케이스에 넣고 유기용매전해질을 주입시킨 후 밀봉하여 전지를 제조하거나, 음극과 양극 사이에 넣고 가열라미네이션 공정으로 전극과 일체화시킨 후 밀봉하여 전지를 제조할 수 있다.

<47> 전지제조시 주입되는 유기용매전해질은 리튬염이 용해된 EC(ethylene carbonate)-DMC(dimethyl carbonate) 용액, 리튬염이 용해된 EC(ethylene carbonate)-DEC(diethyl carbonate) 용액, 리튬염이 용해된 EC(ethylene carbonate)-EMC(ethylmethyl carbonate) 용액, 리튬염이 용해된 EC(ethylene carbonate)-PC(propylene carbonate) 용액이나 이들의 혼합용액, 이들에 저온특성을 향상시키기 위한 MA(methyl acetate), MP(methyl propionate), EA(ethyl acetate), EP(ethyl propionate), BC(butylene carbonate), γ -BL(γ -butyrolactone), DME(1,2-Dimethoxyethane), DMAc(dimethylacetamide), THF(tetrahydrofuran) 중 의 적어도 1종의 성분을 첨가한 용액으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 1종의 용액으로 구성된다.

<48> 또한 리튬2차 전지의 전해질막을 형성하는 공정으로 in situ 중합 공정을 채용할

수 있다. 예를 들면 모노머 혹은 PEO(polyethyleneoxide)- PPO(polypropyleneoxide)-아크릴레이트 등의 in situ 중합을 이용한 전해질막을 사용하는 경우에 기계적인 강도가 부족하므로 전해질막의 매트릭스로서 부직포를 사용할 수 있는 데 부직포를 상기의 모노머 용액에 침지시킨 후에 이를 중합시킴으로써 부직포의 두께를 갖는 고분자 전해질막을 제조할 수 있다. 그러나 상용화된 기존의 부직포는 멜트블로운(Melt blown)방식이거나 섬유를 접착제를 사용하여 연결시킨 웹이거나 혹은 바늘 등을 이용하는 물리적인 방법으로 서로 얹히게 하여 제조된 고분자웹이다. 따라서 이와 같은 웹은 섬유의 굵기가 통상 수 마이크로미터에서 수십 마이크로미터의 굵기를 가진 섬유로 구성된 웹이므로 얇은 두께를 갖는 부직포를 제조하는 것이 용이하지 않다.

<49> 따라서 2차 전지에서는 얇은 두께의 고분자전해질이 보다 유리하므로 두께를 임의로 조절가능한 전하유도 방사공정을 이용하여 제조된 고분자웹이 보다 유리하며, 또한 서브마이크로미터 수준의 굵기를 갖는 섬유상으로 구성이 되므로 고분자웹의 균일도가 높아 이를 이용하여 모노머를 함침시킨 후 중합하여 제조된 전해질막은 매트릭스내에 중합체가 균일하게 분포되어 있어 제조된 전해질막이 균일한 물성을 나타낼 수 있다.

<50> 또한 본 발명에 따른 고분자웹은 부직포 혹은 여과지 등의 여과매체에 직접 적층하여 섬유상의 고분자로 얇은 층을 코팅하는 경우에도 적용 가능하다. 일반적으로 가정용 및 산업용으로 사용되는 공기 여과재로는 부직포 혹은 여과지 등을 사용하고 있는 데 이보다 고효율 필터로는 HEPA 필터와 ULPA 필터가 있다.

<51> HEPA필터는 유리섬유를 여과제로 사용한 경우와 불소수지나 석영계 섬유를 여과제로 사용한 비유리계 필터 등이 있고, 대개의 경우 굵기가 0.3~0.5 μm , 길이가 2~3 mm인 유리섬유를 수중에 분산시킨 다음 고온 망 위에서 탈수 건조후 종이형태로 만들어 사용

하는데 제조과정상의 기술적 어려움과 고생산 비용으로 인해 가격이 매우 비싼 단점이 있다. 더욱이, 고가임에도 불구하고 일정시간이 지나면 교환을 해 주어야 하므로 유지 비용 역시 높다.

<52> 따라서 일반 여과지에 본 발명에 따른 전하유도방사공정을 이용하여 여과지 표면에 나노미터 굵기의 섬유상으로 고분자웹을 누적하면 마치 스킨레이어가 형성된 것처럼 여과효율을 높일 수 있다. 또한 부직포에 전하유도방사공정을 이용하여 부직포 표면에 나노미터 굵기의 섬유상으로 고분자웹을 누적하면 부직포에서 1차 여과후 고분자웹의 2차 여과를 수행하므로 여과효율을 보다 높일 수 있다. 이때 접착력을 높이기 위해 라미네이션 등의 공정을 추가로 할 수 있다.

<53> 일반 여과지 혹은 부직포 등을 도전성의 컬렉터(collector) 혹은 도전성의 롤러 위에 놓고 여기에 상기 전하유도방사공정을 적용하면 본 발명의 나노섬유상의 고분자웹이 코팅된 여과매체를 저가의 고효율로 제조할 수 있다. 또한 전하유도방사공정에 의해 제조된 막은 기공도가 높아 공기투과 압력손실이 매우 낮으므로 필터장치를 제조하는 경우에 여과특성이 우수한 경제성 있는 여과장치가 가능하다.

<54> 따라서 저가의 부직포 및 여과지 등의 여과매체에 스킨형태의 미세 섬유상 고분자웹을 적층 혹은 코팅하면 고분자의 필터를 제조할 수 있다. 또한 별도로 제조된 고분자웹을 여과매체 위에 겹쳐 배열함으로써 여과효율을 높일 수도 있다.

<55> (실시예)

<56> 본 발명의 미세 섬유상 고분자웹의 제조 방법을 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 이러한 실시예는 본 발명의 예시에 불과하며 발명이 이에 한정되는

것은 아니다.

<57> [실시예 1]

<58> 교반기에 80g의 N,N-dimethyl formamide를 투입한 후 여기에 20g의 polyacrylonitrile 중합체(Polyscience, 분자량 150,000)를 넣고 40℃로 1시간 동안 교반하여 투명한 고분자 용액을 얻는다.

<59> 이 고분자 용액을 전하유도 방사 장치의 배럴에 투입한 후 24개의 니들이 부착된 5개의 멀티노즐을 사용하고, 노즐과 배럴을 히팅밴드(heating band)로 가열하여 고분자용액의 온도를 60℃로 유지하였다. 노즐에 10kV의 고전압을 인가하고 각 니들에서의 고분자 용액의 토출속도는 180 μ l/min이며 노즐에서 컬렉터간의 높이를 20cm로 유지하고 컬렉터로는 접지된 알루미늄 금속판을 사용하였다. 콘베어벨트를 통하여 이동되는 알루미늄 금속판의 이동 속도는 4m/min이다. 이때 조업실의 상대습도는 25%이다. (온도삭제)

<60> 제조된 고 다공성 고분자웹을 금속판으로부터 분리하여 얻었으며 마이크로미터로 측정한 결과 막의 두께는 50 μ m이다. 투과전자현미경사진으로 판독한 결과 섬유상만으로 구성된 고분자웹이며 제조된 고분자웹은 리튬2차전지의 격리막으로 사용하였다.

<61> [비교실시예 1]

<62> 실시예 1과 동일한 조성의 고분자 용액을 제조하고 고분자용액의 온도를 섭씨 25도로 유지하면서 동일한 환경에서 고분자웹을 제조하였다. 제조된 고분자웹의 두께는 40 μ m이고 투과전자현미경의 사진결과는 섬유상으로만 구성된 고분자웹이 아닌 섬유상과 액적이 혼합된 필름상의 고분자웹이 제조되었음을 알 수 있었다.

<63> [실시예 2]

<64> 교반기에 70g의 N,N-dimethyl formamide와 10g의 dimethyl carbonate를 투입한 후 여기에 20g의 polyacrylonitrile 중합체를 넣고 40℃로 1시간 동안 교반하여 투명한 고분자 용액을 얻는다. 각 니들에서의 고분자 용액의 토출속도는 $240\mu\text{l}/\text{min}$ 이며 그 외는 실시예 1과 동일한 조건으로 고분자웹을 제조하였다. 마이크로미터계로 측정한 결과 막의 두께는 $67\mu\text{m}$ 였다. 제조된 고분자웹은 투과전자현미경사진으로부터 섬유상으로 구성된 고분자웹임을 알 수 있었다.

<65> [비교실시예 2]

<66> 실시예 1과 동일한 조성의 고분자 용액을 제조하고 각 니들에서의 고분자 용액의 토출속도는 실시예2와 동일하게 $240\mu\text{l}/\text{min}$ 로 실시예 1과 동일한 환경에서 고분자웹을 제조하였다. 제조된 고분자웹의 두께는 $58\mu\text{m}$ 이고 투과전자현미경의 사진결과는 섬유상과 액적이 혼합된 필름상의 고분자웹이 제조되었음을 알 수 있었다.

<67> [실시예 3]

<68> 실시예 1과 동일한 조성과 동일한 환경에서 고분자웹을 제조하였다. 이때 사용된 전하유도방사장치는 도면 8도와 같이 멀티노즐팩 주위로 에어나이프가 장착되어 있고 공기의 유속은 $0.5\text{m}/\text{sec}$ 이며 컬렉터로는 접지된 구리 금속웹을 사용하였다. 콘베어벨트를 통하여 이동되는 구리 금속웹의 하부에는 휘발되는 용매의 원활한 환기를 위한 배기구가 장착되어 있다. 각 니들에서의 고분자 용액의 토출속도는 $200\mu\text{l}/\text{min}$ 으로 실시예 1보다 토출량을 증가하였다.

<69> 제조된 고 다공성 고분자웹을 마이크로미터로 측정한 결과 막의 두께는 $53\mu\text{m}$ 였고 전자현미경사진으로 판별한 결과 섬유상의 고분자웹을 얻을 수 있었다..

<70> [실시예 4]

<71> 교반기에 20g의 Dimethylacetamide와 60g의 Acetone을 교반하여 혼합한 후 여기에 20g의 polyvinylidene fluoride 중합체(Atochem, Kynar 761)를 넣고 70℃로 1시간 동안 교반하여 투명한 고분자 용액을 얻는다. 이 고분자 용액을 전하유도 방사 장치의 배럴에 투입한 후 24개의 니들이 부착된 멀티노즐 20개를 사용하고, 노즐과 배럴을 히팅밴드로 가열하여 고분자용액의 온도를 50℃로 유지하였다. 컬렉터로는 접지된 금속리튬 음극을 사용하고 노즐에서 컬렉터간의 높이를 15cm로 유지한 후 노즐에 12kV의 전압을 부여하여 일정한 속도로 금속리튬 음극의 양면에 토출되게 하였다. 각 니들에서의 고분자 용액의 토출속도는 $220\mu\text{l}/\text{min}$ 이며 콘베어벨트를 통하여 이동되는 금속리튬음극의 이동 속도는 20m/min이다. 이때 조업실의 상대습도는 19%이다.

<72> 제조된 고다공성 고분자웹을 마이크로미터로 측정한 결과 막의 두께는 $44\mu\text{m}$ 이다.

<73> [실시예 5]

<74> 교반기에 80g의 N,N-dimethyl formamide를 투입한 후 여기에 20g의 polyacrylonitrile 중합체를 넣고 교반하여 투명한 고분자 용액을 얻는다. 이 고분자 용액을 전하유도 방사 장치의 배럴에 투입하고 컬렉터로 구리판을 준비하고 노즐과 배럴을 히팅밴드로 가열하여 고분자용액의 온도를 90℃로 유지하면서 노즐에 10kV의 전압을 부여하고 일정한 높이에서 일정한 속도로 컬렉터 위에 토출되게 하여 두께 약 $90\mu\text{m}$ 의 고분자웹을 수득한다.

<75> 제조된 고분자웹을 산화로와 탄화로를 사용하여 탄소웹을 제조하였다.

<76> [실시예 6]

<77> 20g의 Dimethylacetamide와 60g의 Acetone을 교반하여 혼합한 후 여기에 20g의 polyacrylonitrile를 넣고 교반하여 투명한 고분자 용액을 얻는다. 고분자 용액을 전하 유도 방사 장치의 배럴에 투입하고 노즐에서 컬렉터간의 높이를 20cm로 유지하였다. 노즐에 18kV의 전압을 부여하고 일정한 속도로 금속판에 토출시킨 후 금속판에서 제조된 두께 약 30 μ m의 고 다공성 고분자웹을 분리하여 얻었다. ethylene glycolethylcarbonate methacrylate, tri(ethylene glycol)dimethacrylate, 2-ethoxyethylacrylate을 균일하게 혼합한 혼합용액에 앞서 제조한 다공성 고분자웹을 침지하여 피막이 형성되게 한 후 이를 가열 중합시킴으로써 기계적 강도가 우수한 30 μ m 두께의 얇은 2차전지에 사용가능한 전해질막을 제조하였다.

<78> [실시예 7]

<79> 실시예 4와 동일한 조성과 동일한 환경에서 고분자웹을 제조한다. 사용되는 컬렉터로는 흑연 음극을 사용하고 음극의 양면에 토출되게 하여 두께 약 50 μ m의 고 다공성 고분자웹을 적층시킨다. 동일한 방법으로 LiCoO₂ 양극의 한 면에 두께 약 50 μ m의 고 다공성을 지닌 섬유상의 고분자웹을 코팅시킨다. 이 고 다공성 고분자웹이 피복된 흑연 음극 양면에 고 다공성 분리막이 피복된 LiCoO₂ 양극을 고 다공성이 피복된 면이 마주보도록 하고 가열 라미네이션 공정으로 일체화시킨다.

<80> [실시예 8]

<81> 실시예 4와 동일한 조성과 동일한 환경에서 고분자웹을 제조한다. 사용되는 컬렉터인 폴리카본설파이드 화합물에 polyaniline 등이 첨가된 유기디설파이드 복합화합물 양극에 토출시켜서 피복두께 약 50 μ m의 섬유상의 고분자웹이 적층된 유기디설파이드 복합화합물 양극을 얻었다.

<82> [실시예 9]

<83> 교반기에 80g의 Acetone과 20g의 polyvinylidene fluoride 중합체(Atochem, Kynar 761) 넣어 용해하고 (A용액), 80g의 Dimethylacetamide와 10g의 polyvinylidene fluoride 중합체(Atochem, Kynar 761)와 10g의 polyacrylonitrile 중합체(Polyscience, 분자량 150,000)를 넣고 65℃로 16시간 동안 교반하여 투명한 고분자 용액을 얻고(B 용액), 83g의 Dimethylacetamide와 17g의 polyacrylonitrile 중합체를 섞어 투명한 용액(C용액)을 얻는다. 이 고분자 용액을 전하유도 방사 장치의 배럴에 투입하여 40개의 니들이 부착된 멀티노즐 3개에 A, B, C용액을 각각의 멀티노즐에 연결하고 10~16kV의 전압을 부여하였다. 이때 사용된 노즐과 컬렉터간의 높이는 10cm로 설치하였다. 멀티노즐의 연결 순서는 앞에 A용액에 연결된 멀티노즐, B용액이 연결된 멀티노즐, C용액이 연결된 멀티노즐의 순이다. 이때 컬렉터는 DMcT-폴리아닐린-폴리피롤-구리전극계 전극을 사용하였고 컬렉터의 이동속도는 20m/min이다. 제조된 다공성 고분자웹의 두께는 마이크로메타로 측정하였다. 측정된 전극위에 코팅된 고분자웹의 두께는 약 60 μ m이다.

<84> [실시예 10]

<85> 실시예 8과 동일한 방법에 의하여 실시하였으며 이때 사용된 컬렉터로는 흑연음극을 사용하였다. 흑연 음극의 양면에 토출되게 하여 두께 약 50 μ m의 고 다공성 분리막을 피복시킨다.

<86> [실시예 11]

<87> 20g의 Dimethylacetamide와 60g의 Acetone을 교반하여 혼합한 후 여기에 20g의 polyvinylidene fluoride 중합체(Atochem, Kynar 761)를 넣고 70℃로 2시간 동안 교반하

여 투명한 고분자 용액을 얻는다. 동일한 방법으로 20g의 polyacrylonitrile 중합체 (Polyscience, 분자량 150,000)를 넣고 60℃로 4시간 동안 교반하여 투명한 고분자 용액을 얻는다. 각각의 고분자 용액을 70℃로 유지되고 있는 각각의 전하유도 방사 장치의 배럴에 투입하고 노즐에서 컬렉터간의 높이를 7cm로 유지시킨다. 노즐에 15kV의 전압을 부여하고 일정한 속도로 유황과 카본 등의 도전조제와의 혼합물로 구성된 양극에 토출시켜서 두께 약 50 μ m의 고 다공성 고분자웹이 적층된 양극을 얻었다.

<88> [실시예 12]

<89> 교반기에 80g의 N,N-dimethylacetamide을 투입한 후 여기에 20g의 polyimide 중합체를 넣고 30℃로 1시간 동안 교반하여 투명한 고분자 용액을 얻는다. 이 고분자 용액을 전하유도 방사 장치의 배럴에 투입하고 컬렉터로 구리봉을 준비하고 이 위에 여과지 (filter)로 사용되는 Resol Paper를 올려놓은 후 노즐과 배럴의 온도를 80℃로 유지하면서 노즐에 12kV의 전압을 부여하고 일정한 높이에서 일정한 속도로 Resol Paper위에 토출되게 하여 두께 약 20 μ m의 고 다공성 분리막을 코팅시킨다.

【발명의 효과】

<90> 본 발명에 의하면 전하유도 방사법으로 고속으로 다공성 고분자웹을 제조할 수 있으며, 제조된 미세 섬유상의 다공성 고분자웹은 2차 전지의 격리막 혹은 전해질막, 2차 금속전지의 전해질막 혹은 격리막, 유황계 2차 전지의 전해질막 혹은 격리막, 연료전지의 격리막, 필터, 의료용 창상붕대(wound dressing), 의료용 배리어웹(barrier web), 의료용 조직배양지지체(scaffolder), MEMS/NEMS(micro- or nanoelectrical mechanical and optical systems)용 센서 등의 다양한 산업 분야에 응용 가능하며, 제조된 고분자웹을 탄화 혹은 흑연화함에 따라 전지의 전극 혹은 수소저장 매체로도 사용이 가능하여 각종

기기의 국산화, 수입 대체 및 수출 증대에 유용하게 활용될 수 있다.

<91> 이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예를 예로 들어 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

고분자 용매로서 휘발성 용매를 사용하여 고분자를 용해시킨 고분자용액을 제조하는 단계,

상기 고분자 용액을 전하유도 방사공정을 통하여 방사하는 단계, 및

컬렉터 상에 누적되는 미세 섬유상 고분자웹을 얻는 단계를 포함하는 미세 섬유상 고분자웹의 제조방법.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 휘발성 용매는 휘발성이 높은 아세톤(acetone), 클로로포름(chloroform), 에탄올(ethanol), 이소프로판올(isopropanol), 메탄올(methanol), 톨루엔(toluene), 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 물(water), 벤젠(benzene), 벤질알콜(benzyl alcohol), 1,4-다이옥산(1,4-dioxane), 프로판올(propanol), 카본 테트라클로라이드(carbon tetrachloride), 사이클로헥산(cyclohexane), 사이클로헥사논(cyclohexanone), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride), 페놀(phenol), 피리딘(pyridine), 트리클로로에탄(trichloroethane), 아세트산(acetic acid) 에서 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 미세 섬유상 고분자웹의 제조방법.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 휘발성 용매는 휘발성이 높은 아세톤(acetone), 클로로포름(chloroform), 에탄올(ethanol), 이소프로판올(isopropanol), 메탄올(methanol), 톨루엔(toluene), 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 물(water), 벤젠

(benzene), 벤질알콜(benzyl alcohol), 1,4-다이옥산(1,4-dioxane), 프로판올(propanol), 카본 테트라클로라이드(carbon tetrachloride), 사이클로헥산(cyclohexane), 사이클로헥사논(cyclohexanone), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride), 페놀(phenol), 피리딘(pyridine), 트리클로로에탄(trichloroethane), 아세트산(acetic acid) 에서 선택된 적어도 1종과, 휘발성이 상대적으로 낮은 N,N-디메틸 폼아미드(N,N-dimethyl formamide(DMF)), 디메틸 설프옥시드(dimethyl sulfoxide (DMSO)), N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide (DMAc)), 1-메틸-2-피롤리돈(1-methyl-2-pyrrolidone(NMP)), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate (EC)), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate (PC)), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate (DMC)), 아세토니트릴(acetonitrile (AN)), N-메틸모르폴린-N-옥사이드(N-methylmorpholine-N-oxide), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate (BC)), 1,4-부티로락톤(1,4-butyrolactone (BL)), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate (DEC)), 디에틸 에테르(diethylether (DEE)), 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane (DME)), 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI)), 1,3-다이옥솔란(1,3-dioxolane(DOL)), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate (EMC)), 메틸 포르메이트(methyl formate (MF)), 3-메틸옥사졸리딘-2-온(3-methyloxazolidin-2-on (MO)), 메틸 프로피오네이트(methyl propionate (MP)), 2-메틸레테트라하이드로퓨란(2-methyletetrahydrofuran (MeTHF)), 설펜올란(sulpholane (SL)) 에서 선택된 적어도 1종과의 혼합 용매인 것을 특징으로 하는 미세 섬유상 고분자웹의 제조방법.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 전하유도 방사공정의 조업공간의 상대습도는 0~40%인 것을 특징으로 하는 미세 섬유상 고분자웹의 제조방법.

【청구항 5】

제 1항에 있어서, 상기 전하유도 방사공정의 조업중의 고분자 용액의 온도를 40℃ 이상 상기 용매의 비점이하의 온도범위로 유지하는 것을 특징으로 하는 미세 섬유상 고분자웹의 제조방법.

【청구항 6】

제 1항에 있어서, 상기 고분자 용액의 제조에 사용되는 고분자의 함량은 상기 용매의 0.1~40중량%인 것을 특징으로 하는 미세 섬유상 고분자웹의 제조방법.

【청구항 7】

제 1항에 있어서, 상기 고분자는 폴리 비닐리덴 플루오라이드, (poly(vinylidene fluoride ; PVDF)), 폴리 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리 아크릴로니트릴-메타크릴레이트 공중합체 (poly(acrylonitrile-co-methacrylate), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리비닐리덴클로라이드-아크릴레이트 공중합체(poly(vinylidenechloride-co-acrylate)), 폴리에틸렌 (polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 나일론12(nylon12), 나일론 -4,6(nylon-4,6), 아라미드(aramid), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리비닐알콜

(polyvinylalcohol), 셀룰로오스(cellulose), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 폴리비닐 피롤리돈-비닐 아세테이트 (polyvinyl pyrrolidone-vinyl acetates), 폴리 비스-2-2-메톡시--에톡시에톡시 포스파젠(poly(bis-(2-(2-methoxy-ethoxyethoxy))phosphazene); MEEP)), 폴리 프로필렌 옥사이드(poly(propyleneoxide)), 폴리 에틸렌 이미드(poly(ethylene imide) ;PEI), 폴리 에틸렌 섉시네이트(poly(ethylene succinate)), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리 에틸렌 섉파이드(poly(ethylene sulphide)), 폴리 옥시메틸렌-올리고-옥시에틸렌 (poly(oxymethylene-oligo-oxyethylene)), SBS 공중합체(SBS copolymer), 폴리 하이드록시 부티레이트(poly(hydroxy butyrate)), 폴리 비닐 아세테이트(poly(vinyl acetate)), 폴리 에틸렌 테레프탈레이트(poly(ethylene terephthalate)), 폴리 에틸렌 옥사이드 (poly(ethylene oxide)), 콜라겐(collagen), 폴리 락산(poly(lactic acid)), 폴리 글리콜산(poly(glycolic acid)), 폴리 D, L-락산-글리콜산 공중합체 (poly(D,L-lactic-co-glycolic acid)), 폴리아릴레이트(polyarylates), 폴리 프로필렌 푸말레이트(poly(propylene fumalates)), 폴리 카프로락톤(poly(caprolactone)), 바이오 폴리머(biopolymer), 콜타르 피치(coal-tar pitch), 페트롤레움 피치(petroleum pitch), 이들의 공중합체(copolymer)에서 섉택된 1종 또는 2종이상의 혼합물(blend)인 것을 특징 으로 하는 미세 섬유상 고분자웹의 제조방법.

【청구항 8】

제 7항에 있어서, 상기 고분자에 에멀전, 혹은 유기 또는 무기물의 분말상을 혼합 하여 사용하는 것을 특징으로 하는 미세 섬유상 고분자웹의 제조방법.

【청구항 9】

제 1항에 있어서, 상기 컬렉터는 LiCoO_2 , LiMn_2O_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiCrO_2 , LiVO_2 , LiFeO_2 , LiTiO_2 , LiScO_2 , LiYO_2 , LiNiVO_4 , LiNiCoO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} 에서 선택된 적어도 1종의 물질로 구성되는 양극; 또는 흑연, 코크스, 하드카본을 포함하는 탄소재료, 주석산화물, 상기 물질들의 리튬화물, 금속리튬 및 리튬금속합금에서 선택되는 적어도 1종의 물질로 구성되는 음극임을 특징으로 하는 미세 섬유상 고분자웹의 제조방법.

【청구항 10】

제 1항에 있어서, 상기 컬렉터는 그 상부에 여과매체가 재치된 것을 특징으로 하는 미세 섬유상 고분자웹의 제조방법.

【청구항 11】

제 1항에 있어서, 상기 전하유도 방사공정에서 조업공간 내로 공기를 주입하면서 상기 용매를 다량 함유한 공기를 외부로 강제배출하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미세 섬유상 고분자웹의 제조방법.

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.04.16
【제출인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	이재화
【대리인코드】	9-1998-000398-5
【포괄위임등록번호】	2000-039726-5
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2001-0003685
【출원일자】	2001.01.26
【심사청구일자】	2001.01.26
【발명의 명칭】	미세 섬유상 고분자웹의 제조 방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-01-0015820-90
【접수일자】	2001.01.26
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상 항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【추가청구항수】	2
【취지】	특허법시행규칙 제13조의 규정에 의하여 위와 같이 제출합니다. 대리인 이재화 (인)
【수수료】	
【보정료】	0 원
【추가심사청구료】	64,000 원
【기타 수수료】	0 원

1020010003685

출력 일자: 2001/5/24

【합계】	64,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	32,000 원
【첨부서류】	1. 기타첨부서류_1통[보정내용]

【보정대상항목】 식별번호 59

【보정방법】 정정

【보정내용】

이 고분자 용액을 전하유도 방사 장치의 배럴에 투입한 후 24개의 니들이 부착된 5개의 멀티노즐을 사용하고, 노즐과 배럴을 히팅밴드(heating band)로 가열하여 고분자용액의 온도를 60℃로 유지하였다. 노즐에 10kV의 고전압을 인가하고 각 니들에서의 고분자 용액의 토출속도는 180 μ l/min이며 노즐에서 컬렉터간의 높이를 20cm로 유지하고 컬렉터로는 접지된 알루미늄 금속판을 사용하였다. 콘베어벨트를 통하여 이동되는 알루미늄 금속판의 이동 속도는 4m/min이다. 이때 조업실의 상대습도는 25%이다.

【보정대상항목】 청구항 12

【보정방법】 추가

【보정내용】

청구항 1 내지 11항 중 어느 한 항에 의해 제조되는 미세 섬유상 고분자 웹.

【보정대상항목】 청구항 13

【보정방법】 추가

【보정내용】

청구항 1 내지 11항 중 어느 한 항에 의해 제조된 미세 섬유상 고분자 웹을 여과매체에 적층 또는 코팅하여 제조되는 필터.